

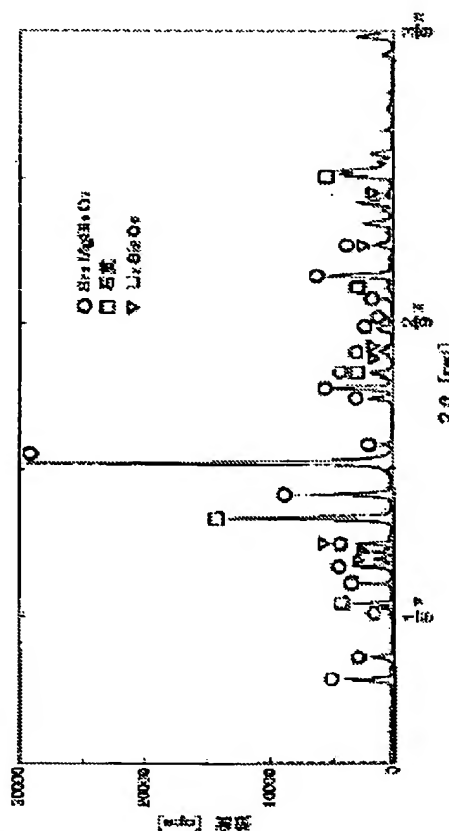
LOW TEMPERATURE FIRING PORCELAIN COMPOSITION, MANUFACTURING METHOD THEREOF AND PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME

Patent number: JP2002173367
Publication date: 2002-06-21
Inventor: MIZUTANI HIDETOSHI; SAKAI TSUTOMU;
SUZUMURA SHINJI; IIO SATOSHI
Applicant: NGK SPARK PLUG CO
Classification:
- international: C04B35/20; C04B35/16; C04B35/19; C04B35/18;
H01B3/12; H01L23/08; H01L23/15; H05K1/03;
H05K3/46
- european:
Application number: JP20000321426 20001020
Priority number(s): JP20000321426 20001020; JP19990306072 19991027;
JP20000292270 20000926

Report a data error here

Abstract of JP2002173367

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel low temperature firing porcelain composition, which is capable of being sufficiently fired at a low temperature, capable of being fired with a low melting point wiring material as a printed wiring board material at the same time and has respective properties of low dielectric constant, low dielectric loss and high thermal expansion in a high frequency region, a manufacturing method thereof and a printed wiring board using the low temperature firing porcelain composition, suitable for a circuit having high processing rate and a high frequency circuit and particularly suitable for the surface mounting with a high thermal expansion material. **SOLUTION:** The low temperature firing porcelain composition is obtained by mixing a calcined material containing $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ crystal obtained by mixing silica powder, magnesia powder and strontium oxide powder and calcining at 1,100-1,200 deg.C with alumina powder, boron oxide powder, lithium oxide powder, a binder and ethanol, granulating, press-molding, CIP-treating and firing under the atmosphere.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-173367

(P2002-173367A)

(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
C 0 4 B 35/20		C 0 4 B 35/20	4 G 0 3 0
35/16		H 0 1 B 3/12	3 3 6 5 E 3 4 6
35/19		H 0 1 L 23/08	C 5 G 3 0 3
35/18		H 0 5 K 1/03	6 1 0 D
H 0 1 B 3/12	3 3 6	3/46	S

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-321426(P2000-321426)

(22)出願日 平成12年10月20日(2000.10.20)

(31)優先権主張番号 特願平11-306072

(32)優先日 平成11年10月27日(1999.10.27)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2000-292270(P2000-292270)

(32)優先日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 水谷 秀俊

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 境 努

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路

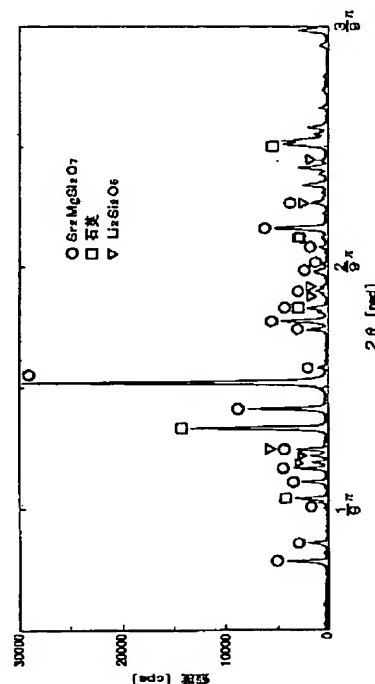
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温焼成磁器組成物及びその製造方法並びにそれを用いた配線基板

(57)【要約】

【課題】 低温で十分に焼結できる新規な低温焼成磁器組成物であり、特に、配線基板材料として、低融点配線材料との同時焼成が可能であり、且つ、高周波領域において、低誘電率、低誘電損失並びに高熱膨張の各特性を併せ有する低温焼成磁器組成物及びその製造方法を提供する。更に、この低温焼成磁器組成物を用いた配線基板であり、処理速度の大きい回路及び高周波回路に適し、特に、高熱膨張材料との表面実装に好適な配線基板を提供する。

【解決手段】 シリカ粉末、マグネシア粉末、酸化ストロンチウム粉末を混合し、1100~1200℃で仮焼し得られる $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を含有する仮焼物と、アルミナ粉末、酸化ホウ素粉末、酸化リチウム粉末、バインダ及びエタノールを混合して造粒した後、加圧成形し、更に、CIP処理を行い、その後、大気雰囲気において焼成して得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を主結晶相とすることを特徴とする低温焼成磁器組成物。

【請求項2】 Al、B及びアルカリ金属を含有し、上記 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、該Al、該B及び該アルカリ金属の合計を100質量%とした場合に、該 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を30～99.7質量%、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、該アルカリ金属を0.1～10質量%（但し、該Al、該B及び該アルカリ金属は酸化物換算による）含有する請求項1記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項3】 石英結晶を含有する請求項1記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項4】 上記 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶に対する、上記石英結晶の質量比は2.33以下である請求項3に記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項5】 Al、B及びアルカリ金属を含有し、上記 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、上記石英結晶、該Al、該B及び該アルカリ金属の合計を100質量%とした場合に、該 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を30～99.6質量%、該石英結晶を0.1～69.7質量%以下、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、該アルカリ金属を0.1～10質量%（但し、該Al、該B及び該アルカリ金属は酸化物換算による）含有する請求項3又は4に記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項6】 Tiを除く遷移金属を含有する請求項1乃至5のいずれか1項に記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項7】 Tiを除く遷移金属、Al、B及びアルカリ金属を含有し、上記 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、該Al、該B、該アルカリ金属及び該遷移金属の合計を100質量%とした場合に、該 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を25～99.6質量%、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、該アルカリ金属を0.1～10質量%、該遷移金属を0.1～5質量%（但し、該Al、該B、該アルカリ金属及び該遷移金属は酸化物換算による）含有する請求項1記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項8】 Tiを除く遷移金属、Al、B及びアルカリ金属を含有し、上記 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、上記石英結晶、該Al、該B、該アルカリ金属及び該遷移金属の合計を100質量%とした場合に、該 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を25～99.5質量%、該石英結晶を0.1～74.6質量%、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、該アルカリ金属を0.1～10質量%、該遷移金属を0.1～5質量%（但し、該Al、該B、該アルカリ金属及び該遷移金属は酸化物換算による）含有する請求項3又は4に記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項9】 上記遷移金属は、Mn、Ce、Cr、Cu、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種である請求項6乃至8のいずれか1項に記載の低温焼成磁器組成物。

物。

【請求項10】 粒径が0.1～20 μm の上記 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を30質量%以上含有する請求項1乃至9のいずれか1項に記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項11】 吸水率が0.1%以下、熱膨張係数が8～15ppm/°C、抗折強度が150MPa以上、比誘電率が7以下、無負荷品質係数と共振周波数の積が3000GHz以上である請求項1乃至10のいずれか1項に記載の低温焼成磁器組成物。

【請求項12】 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、 SrSiO_3 結晶及び MgSiO_3 結晶のうちの少なくとも1種を主成分とする仮焼物、Al、B、並びにアルカリ金属の合計を100質量%とした場合に、該仮焼物を70～99.7質量%、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、並びに該アルカリ金属を0.1～10質量%（但し、該Al、該B及び該アルカリ金属は酸化物換による）含有する混合粉末を成形して得られた成形体を850～1000°Cにおいて焼成することを特徴とする低温焼成磁器組成物の製造方法。

【請求項13】 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、 SrSiO_3 結晶及び MgSiO_3 結晶のうちの少なくとも1種を主成分とする仮焼物、Al、B、アルカリ金属並びに遷移金属の合計を100質量%とした場合に、該仮焼物を65～99.6質量%、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、該アルカリ金属を0.1～10質量%、Mn、Ce、Cr、Cu、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の該遷移金属を0.1～5質量%（但し、該Al、該B、該アルカリ金属及び該遷移金属は酸化物換算による）含有する混合粉末を成形して得られた成形体を850～1000°Cにおいて焼成することを特徴とする低温焼成磁器組成物の製造方法。

【請求項14】 上記仮焼物は、平均粒径が0.1～20 μm の粉末である請求項12又は13に記載の低温焼成磁器組成物の製造方法。

【請求項15】 請求項1乃至11のいずれか1項に記載の低温焼成磁器組成物からなる薄層が積層され、内部及び／又は表面に配線パターンを備えることを特徴とする配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低温焼成磁器組成物及びその製造方法並びにそれを用いた配線基板に関する。更に詳しくは、低温で十分に焼結できる新規な低温焼成磁器組成物であり、特に、配線基板材料としてAg及びCu等の低融点材料からなる低抵抗配線との同時焼成が可能であり、且つ、高周波領域において優れた誘電特性を有する低温焼成磁器組成物及びその製造方法に関する。更に、この低温焼成磁器組成物を用いた配線基板であり、処理速度の大きい回路及び高周波回路に適し、特に、高熱膨張材料との表面実装に好適な配線基板に関

する。

【0002】

【従来の技術】従来より、多層回路基板及び半導体パッケージ等に用いられる無機絶縁材料としてアルミナが多く用いられている。しかし、近年の処理速度の高速化、使用周波数の高周波化及び配線の高密度化等により、これまでのW及びMo等に代わり、低誘電率且つ低抵抗な配線材料であるAu系、Ag系及びCu系等の低融点材料と同時焼成することができ、高周波領域において比誘電率が小さく、更に誘電損失も小さい無機絶縁材料が必要とされている。

【0003】これまでに、このような要求を満たし得る無機絶縁材料として、非晶性粉末と結晶性粉末とを混合し、焼成するガラス・セラミック複合体が多く検討されている。このうち非晶性粉末は、低温での焼結性を向上させるために使用されるが、以下に示すようにその扱いは極めて微妙であり、焼成後の複合体における特性を大きく左右する。

【0004】非晶性粉末のうち、焼成時に熔融し、自身が結晶化するもの（結晶化ガラス）は、非晶性粉末の製造工程における熔融条件、不純物混入及び粉碎条件等の僅かな差異により、焼成後の複合体の強度及び誘電特性のバラツキを生じたり（特開平11-106252号公報等）、軟化及び結晶化の挙動に変化を生じたり、多孔質化（比表面積の増大）、残留炭素量の増加等を生じたり（特開平8-73233号公報等）するという問題がある。更に、Ag系及びCu系の配線材料と同時焼成した場合、Ag及びCuがガラス相に拡散し易く、誘電特性の低下や、反りやうねりを発生するという問題がある（特開平4-321293号公報、特開平6-338686号公報及び特開平7-111372号公報等）。尚、これまでに $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶の低温焼成磁器組成物としての利用は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規な低温焼成磁器組成物を提供することを目的とし、更に、上記複数の問題点を同時に解決することができ、低融点材料との同時焼成が可能であり、且つ低誘電率、低誘電損失並びに高熱膨張の各特性を合わせ有する低温焼成磁器組成物を提供することを目的とする。更に、この低温焼成磁器組成物を安定して得ることができ、脱脂を効率よく行うことができる低温焼成磁器組成物の製造方法並びにそれを用いたそり及びうねりのない配線基板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶が、特に高周波領域における誘電特性に優れ、同時に熱膨張係数が大きいという特性を有する低温焼成磁器組成物に好適な結晶であるという新たな知見に基づきなされたものである。

【0007】本第1発明の低温焼成磁器組成物は、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を主結晶相とすることを特徴とする。本発明の低温焼成磁器組成物は、通常60～99.7質量%の結晶相を有する。上記「 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶」は、高周波領域における誘電特性に優れ、熱膨張係数が大きく、その融点は1560℃と高いため、1000℃以下での焼成においては安定に存在することができる。上記「主結晶相」は、全結晶相のうち20質量%以上（より好ましくは20～100質量%、特に好ましくは30～70質量%）含有されることを表す。

【0008】この低温焼成磁器組成物は、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶以外に、Al、B及びアルカリ金属を含有することが好ましい。更に、第2発明のように、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を30～99.7質量%（好ましくは40～80質量%、より好ましくは50～70質量%）含有することが好ましい。また、酸化物換算でAlを0.1～10質量%（好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%）、酸化物換算でBを0.1～10質量%（好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%）、酸化物換算でアルカリ金属を0.1～10質量%（好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%）、各々含有することが好ましい。残部には40質量%未満の他の成分を含有できる。酸化物換算は、Alは Al_2O_3 として、Bは B_2O_3 として、アルカリ金属をAとする場合に A_2O として行うものとする。

【0009】上記「Al」は、0.1質量%未満であると、誘電特性にバラツキを生じ易く、一方、10質量%を超えると、不要な他の結晶が析出し易く、熱膨張率が低下し易い。上記「B」は、0.1質量%未満であると十分に緻密化されないことがあり、10質量%を超えると誘電損失が大きくなる等、誘電特性が低下し易い。上記「アルカリ金属」は、これらを添加することにより焼結性が向上し、十分に緻密化することができる。しかし、0.1質量%未満では添加した効果が発揮されず、10質量%を超えると絶縁性及び誘電特性が低下し易い。このアルカリ金属は、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶及び石英結晶と異なる結晶相として含有されてもよく、また、粒界等に非晶質相（ガラス相）として含有されてもよい。アルカリ金属としては、Li、Na及びKのうちの少なくとも1種であることが好ましく、特にLiが好ましい。

【0010】また、第3発明のように、更に、石英結晶を含有することが好ましい。この石英結晶は、低温焼成磁器組成物全体に対して69.7質量%以下であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましい。この石英結晶を含有することにより、比誘電率を更に低下させ、熱膨張係数を大きくする（プリント配線板等の熱膨張係数に近付ける）ことができる。

【0011】更に、第4発明のように、 Sr_2MgSi_2

07結晶に対する石英結晶の質量比は2.33以下（より好ましくは0.4～1.4）が好ましい。特に、第5発明のように、低温焼成磁器組成物全体に対して $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を30～99.6質量%（好ましくは40～80質量%、より好ましくは50～70質量%）含有することが好ましい。また、石英結晶を0.1～69.7質量%以下（好ましくは20～60質量%、より好ましくは30～50質量%）、酸化物換算でAlを0.1～10質量%（好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%）、酸化物換算でBを0.1～10質量%（好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%）、酸化物換算でアルカリ金属を0.1～10質量%（好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%）、各々含有することが好ましい。

【0012】上記「石英結晶」を69.7質量%を超えて含有すると、緻密化が十分でなくなることがあり好ましくない。この石英結晶の他にも、トリジマイト及びクリストバライト等の珪素酸化物が含有されていてもよい。尚、酸化物換算に関しては、第2発明におけると同様である。また、Al、B及びアルカリ金属についても第2発明におけると同様である。

【0013】また、第6発明のようにTiを除く遷移金属を含有することができる。更に、Al、B及びアルカリ金属を含有し、第7発明のように、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を25～99.6質量%（より好ましくは40～80質量%、更に好ましくは50～70質量%）、Alを0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%、更に好ましくは0.1～3質量%）、Bを0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%、更に好ましくは0.1～3質量%）、アルカリ金属を0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%、更に好ましくは0.1～3質量%）、遷移金属を0.1～5質量%（より好ましくは0.1～3質量%、更に好ましくは0.1～2質量%）含有することが好ましい。

【0014】更に、石英結晶を含有し、第8発明のように、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、石英結晶、Al、B、アルカリ金属及び遷移金属の合計を100質量%とした場合に、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を25～99.5質量%（より好ましくは40～80質量%、特に好ましくは50～70質量%）、石英結晶を0.1～74.6質量%（より好ましくは20～60質量%、特に好ましくは30～50質量%）、Alを0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%）、Bを0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%）、アルカリ金属を0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%）、遷移金属を0.1～5質量%（より好ましくは0.1～3質量%、特に好ましくは0.1～2質量%）

含有することが好ましい。

【0015】遷移金属はTiを除く何れの元素であってもよいが、第9発明のように、Mn、Ce、Cr、Cu、Co及びNiのうちの少なくとも1種であることが好ましい。更に、Mn及びCrのうちの少なくとも一方であることがより好ましい。第6発明～第8発明における上記「遷移金属」は、これを含有することにより低温焼成磁器組成物を着色することができる。また、製造時に含有されていることにより脱脂を容易にする効果が認められる。この遷移金属の含有量が0.1質量%未満であると、遷移金属を含有することによる効果が十分に得られないことがある。一方、5質量%を超えて含有されると焼結性が低下し易く好ましくない。尚、第7発明及び第8発明における、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶、石英結晶、Al、B及びアルカリ金属の含有による効果は第2発明及び第4発明におけると同様である。また、Al、B及びアルカリ金属の酸化物換算は第2発明におけると同様に行い、遷移金属については、各元素の最も安定して存在できる酸化数における酸化物により換算するものとする。特に、Mnは MnO_2 、Ceは CeO_2 、Crは Cr_2O_3 、Cuは CuO 、Coは CoO 及びNiは NiO として換算する。

【0016】また、第1発明～第9発明の低温焼成磁器組成物に含有されるAl、B及びアルカリ金属、更に、遷移金属の各々の含有量は化学分析法を用いて定量することができる。一方、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶及び石英結晶の含有量は内部標準法を用いたX線回折測定により定量することができる。この内部標準法における内部標準には各測定目的の結晶に由来する特定のピークの近くにピークが現れ、他のピークと重なりあわず、結晶度の高い物質（以下、単に「内部標準用結晶」という）を選択することが好ましい。

【0017】実際の測定に際しては、内部標準用結晶の含有量は一定に保ちながら、各高純度の単独の $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶及び石英結晶の含有量を変化させた試料を数種類作製する。次いで、この各試料のX線回折測定を行い、その際に各結晶に由来する特定のピークを選択し、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶及び石英結晶に由来する各ピークと内部標準用結晶に由来するピークとの強度比を検量線に表す。その後、測定目的の焼結体を粉碎し、内部標準用結晶を含有させた試料を作製する。次いで、X線回折測定し、各結晶と内部標準結晶との強度比を算出し、先に得られた検量線に照らし合わせることで $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶及び石英結晶の含有量を知ることができる。

【0018】このような第1発明～第9発明の低温焼成磁器組成物は、第10発明のように、粒径が0.1～20 μm の $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 結晶を30質量%以上含有することが好ましい。この粒径は0.1～10 μm であることが好ましく、0.1～5 μm であることがより好

ましい。また、この所定の粒径を有する結晶の含有量は、30～99.7質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましい。粒径及び含有量が上記範囲であれば、低誘電率であり、誘電損失が小さく、且つ高熱膨張である低温焼成磁器組成物となる。

【0019】本発明の低温焼成磁器組成物は、第11発明のように、吸水率が0.1%以下、熱膨張係数が8～15ppm/°C、抗折強度が150MPa以上（通常、250MPa以下）、比誘電率が7以下（通常、4以上）、無負荷品質係数と共振周波数の積が3000GHz以上（通常、20000GHz以下）とすることができる。

【0020】上記「吸水率」は、0.1%以下とすることができ、更に、0.05%以下とすることができる。この吸水率は、JIS C 2141に従い測定することができる。上記「熱膨張係数」は、8～15ppm/°Cとすることができ、更に、10～15ppm/°Cとすることができる。この熱膨張係数は、示差膨張式熱機械分析装置等により測定することができる。

【0021】上記「抗折強度」は、150MPa以上とすることができ、更に、180MPa以上とすることができる。この抗折強度は、JIS R 1601に従い測定することができる。上記「比誘電率」は、7以下とすることができ、6以下とすることができる。上記「無負荷品質係数と共振周波数の積（以下、単に「 $Q \times f$ 」という。）」は、3000GHz以上とすることができ、更に、5000GHz以上とすることができる。この比誘電率、無負荷品質係数及び共振周波数はJIS R 1627に従い測定することができ、 $Q \times f$ は無負荷品質係数と共振周波数から算出することができる。

【0022】第12発明の低温焼成磁器組成物の製造方法は、 $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶、 $SrSiO_3$ 結晶及び $MgSiO_3$ 結晶のうちの少なくとも1種を主成分とする仮焼物、Al、B、並びにアルカリ金属の合計を100質量%とした場合に、該仮焼物を70～99.7質量%、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、並びに該アルカリ金属を0.1～10質量%（但し、該Al、該B及び該アルカリ金属は酸化物換による）含有するように調合した混合粉末を成形して得られた成形体を850～1000°Cにおいて焼成することを特徴とする。

【0023】また、第13発明の低温焼成磁器組成物の製造方法は、 $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶、 $SrSiO_3$ 結晶及び $MgSiO_3$ 結晶のうちの少なくとも1種を主成分とする仮焼物、Al、B、アルカリ金属並びに遷移金属の合計を100質量%とした場合に、該仮焼物を65～99.6質量%、該Alを0.1～10質量%、該Bを0.1～10質量%、該アルカリ金属を0.1～10質量%、Mn、Ce、Cr、Cu、Co及びNiから選ば

れる少なくとも1種の該遷移金属を0.1～5質量%

（但し、該Al、該B、該アルカリ金属及び該遷移金属は酸化物換による）含有するように調合した混合粉末を成形して得られた成形体を850～1000°Cにおいて焼成することを特徴とする。

【0024】この第12発明及び第13発明の製造方法によると、従来の低温焼成磁器組成物のように非晶性粉末（ガラス粉末及び結晶化ガラス粉末等と称される粉末を含む）を40～70質量%配合する製造方法と異なり、所定の組成の結晶性粉末（粉末全体の少なくとも80質量%以上が結晶である粉末をいう）を70～99.7質量%（第12発明において）又は65～99.6質量%（第13発明において）配合する。これにより、誘電特性のバラツキがほとんどない低温焼成磁器組成物を安定して得ることができる。更に、焼成中にガラス相の割合が少ないため、Ag及びCu等の拡散を大幅に抑制することができ、配線パターンのそり及びうねりのない配線基板を得ることができる。

【0025】第12発明及び第13発明における上記「仮焼物」は、所定の成分を含有する原料粉末を1000～1200°C（好ましくは1000～1150°C、より好ましくは1000～1100°C）で焼成し、急冷（1分間に20°C以上降温させること）せずに室温まで冷却したものをいう。この仮焼物の80質量%以上（更には90質量%以上、特に95～100質量%）は結晶であることが好ましい。

【0026】また、第12発明及び第13発明における仮焼物は、混合粉末中に85～99.7質量%が配合されることが好ましく、90～97質量%が配合されることがより好ましい。仮焼物の配合割合が下限値未満であると十分な $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶が生成されず、また、配合時の結晶量が少ないため、非晶質を多く含むこととなり、焼成時に配線材料の拡散が起き易くなる。一方、上限値を超えて含有されると緻密化が困難となり好ましくない。

【0027】更に、この仮焼物は、第14発明のように平均粒径が0.1～20 μm （より好ましくは0.1～10 μm 、更に好ましくは0.1～5 μm ）の粉末であることが好ましい。この平均粒径が0.1 μm 未満であると、製造工程において飛散し易い等取り扱いが不便となり、20 μm を超えると成形性、特にドクターブレード法等における成形性が低下し易く好ましくない。

【0028】また、第12発明におけるAlは酸化物換算で0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%）であることが好ましい。更に、Bは酸化物換算で0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%）であることが好ましい。また、アルカリ金属は0.1～10質量%（より好ましくは0.1～5質量%）であることが好ましく、Li、Na及びKのうちの少なくとも1種であることが好ましく、特にLiであることが

好ましい。これら、Al、B及びアルカリ金属の各々の上限を超える又は下限を下回ると好ましくないことは第4発明におけると同様である。また、Al、B及びアルカリ金属は結晶又は非晶質のどちらの状態でもよく、更に、これらのうちの2種以上を含有する結晶の状態として配合してもよい。

【0029】更に、第13発明における遷移金属は酸化物換算で0.1～5質量%（より好ましくは0.1～3質量%）であることが好ましい。この遷移金属はMn、Ce、Cr、Cu、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種であればよいが、特にMn及び／又はCrを用いることが好ましい。このMn及び／又はCrはどのような化合物として配合してもよいが、通常酸化物として配合することができる。この遷移金属の含有量が0.1質量%未満であると脱脂を促進する効果が十分に得られないことがある。また、着色目的での添加である場合は、十分な着色が得られないことがある。一方、5質量%を超えると焼結性が低下し易く好ましくない。Al、B及びアルカリ金属については第12発明におけると同様である。

【0030】尚、第12発明及び第13発明における上記「酸化物換算」はAl、B及びアルカリ金属については第2発明におけると同様である。また、遷移金属については、第7発明におけると同様である。

【0031】上記「成形」は、ドクダブレード法によるシート成形（複数のシートの積層を含む）、スクリーン印刷法による絶縁膜成形、プレス成形等に代表される公知の成形方法により行うことができる。上記「焼成」は850～1000℃において行うことができ、更

に、900～950℃において行うことができる。焼成温度が850℃を下回ると十分に焼結され難い、一方、1000℃を超える必要はない。

【0032】第15発明の配線基板は、第1発明乃至第11発明のいずれか1つに記載の低温焼成磁器組成物からなる薄層が積層され、内部及び／又は表面に配線パターンを備えることを特徴とする。この配線基板は、Au系、Ag系及びCu系等の低融点材料との同時焼成ができ、更に、焼成中にガラス相の割合が少ないため、これらの配線材料の拡散を大幅に抑制することができ、配線パターンのそり及びうねりが極めて少ない。このような配線基板は第12発明及び第13発明と同様な方法により製造することができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1（組成による特性の変化）

（1）仮焼物A～Eの作製

表1に示す割合で、シリカ粉末、マグネシア粉末、酸化ストロンチウム粉末を混合した。この粉末を表1に示す仮焼温度において2時間仮焼した。得られた仮焼物は粉末状であり、CuK α 線を用いてX線回折測定したところ仮焼物A、B及びDは、Sr₂MgSi₂O₇結晶、SrSiO₃結晶、 α -石英結晶を含有することが分かった。また、仮焼物C及びEは、Sr₂MgSi₂O₇結晶、MgSiO₃結晶、Mg₃SiO₄結晶、 α -石英結晶を含有することが分かった。

【0034】

【表1】

表1

仮焼物	SiO ₂ 粉末 (質量%)	MgO粉末 (質量%)	SrO粉末 (質量%)	仮焼温度 (℃)
A	56.6	7.6	35.8	1100
B	56.3	13.6	30.1	
C	61.5	6.7	31.8	
D	56.3	13.6	30.1	1200
E	61.5	6.7	31.8	

【0035】（2）低温焼成磁器組成物の製造

（1）で作製した仮焼物A～Eに表2に示す割合で、アルミナ粉末（Al₂O₃）、酸化ホウ素粉末（B₂O₃）、酸化リチウム粉末（Li₂O）、酸化ナトリウム粉末（Na₂O）、酸化カリウム粉末（K₂O）、酸化マンガン（MnO₂）、酸化セリウム（CeO₂）、酸化クロム（Cr₂O₃）、酸化銅（CuO）、酸化コバルト（Co

O）及び酸化ニッケル（NiO）を混合し、更に、バインダ、エタノールを加えた後、造粒し、80MPaで加圧し成形した。その後、150MPaで等方静水圧プレス（CIP）処理を行い、次いで、大気雰囲気において表2に示す焼成温度で焼成した。

【0036】

【表2】

表 2

実験例	混合粉末								焼成温度 (℃)	
	仮焼物		Al ₂ O ₃ (質量%)	B ₂ O ₃ (質量%)	Li ₂ O (質量%)	Na ₂ O (質量%)	K ₂ O (質量%)	遷移金属 (質量%)		
	種類	配合量 (質量%)								
1	A	94.5	3	0.5	2	0	0	0	900	
2		95.0	2	1	1	1				
3		96.0	1	2	0.5	0.5				
4	B	94.0	3	1	1	0	1	0	900	
5	D	95.0	2		2		1			
6	B	96.5	1		0.5					
7	C	94.5	2	0.5	2	1	0	0	950	
8		95.5	3			0				
9		E	95.5		2	1			1	
10	C	95.0	3		0.5				950	
11	B	86.0	2	1	6	5			850	
12	C	81.0	1	15	2	1				
13	A	92	1	2	2	1	1	MnO ₂ / 1	900	
14		91	2	3		0		CeO ₂ / 1		
15		91	1		1	1	2	Cr ₂ O ₃ / 1		
16	C	90	2	2	2	0	1	CuO / 1	900	
17		91	3					2		CoO / 1
18		90	2					3		1

【0037】(3) 特性評価

吸水率、熱膨張係数、抗折強度、比誘電率及び無負荷品質係数と共振周波数の積の5つの特性を以下のようにして測定した。この結果を表3に示す。

吸水率：JIS C 2141により測定した。

熱膨張係数：(2)で得られた焼結体を直径4mm、長さ20mmに加工し、

30～400℃において示差膨張式熱機械分析装置（株式会社リガク社製、型式「TMA8140C」）を用い

て測定した。

抗折強度：(2)で得られた焼結体を長さ40mm、厚さ3mm、幅4mmに研削し、JIS R 1601に準ずる3点曲げ強さにより測定した。

誘電特性：JIS R 1627に準ずる平行導体板型誘電体共振器法のTE₀₀₁モードにより共振周波数8～9GHzにおいて測定した。

【0038】

【表3】

表 3

実験例	吸水率 (%)	比誘電率	$Q \times f$ (GHz)	抗折強度 (MPa)	熱膨張係数 (ppm/°C)
1	<0.1	6.2	3900	160	10.6
2		6.1	4100	170	10.4
3		6.2	4500	150	10.2
4		6.4	4800	180	12.4
5		6.3	5100	170	12.1
6			5300	160	12.2
7		5.7	4800	170	11.3
8		5.9	5500	180	11.5
9		5.6	5200	170	11.4
10		5.9	4900	190	11.3
11		共振微弱		130	12.2
12				140	10.8
13		6.1	4100	200	10.8
14		6.2	4000	190	10.4
15		6.2	4300	170	10.6
16		5.6	4500	190	11.3
17		5.9	5200	180	11.2
18		5.7	4700	180	12.0

【0039】(2)で得られた実験例1～18の焼結体をCuK α 線を用いてX線回折測定したところ、いずれにおいても主結晶相として $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶が観察された。このうち、実験例8のX線回折チャートを図1に示した。また、いずれも焼成温度が1000°C以下で吸水率は0.1%以下にまで緻密化されており、低温で十分に焼結されている低温焼成磁器組成物であることが分かった。

【0040】このX線回折測定で、実験例3、6及び10を除く各実験例からは $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶の他、石英結晶及び $Li_2Si_2O_5$ 結晶が検出された。一方、実験例3、6及び10からは $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶の他、石英結晶が検出された。更に、各焼結体の表面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡によりその表面を観察したところ、0.5～5 μm の $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶が実験例1～18のいずれにおいても認められた。

【0041】また、表1～3によると、配線基板に好適な特性を有する実験例1～10及び実験例13～18において、比誘電率は5.6～6.4であり、低誘電率であることが分かる。特に、実験例7～10及び実験例16～18においては5.6～5.9と優れている。また、 $Q \times f$ は3900～5500GHzと大きく、特に、実験例5、6、8、9及び17では5100～5500GHzと優れている。更に、抗折強度は150～200MPaと大きく、特に、実験例2、4、5、7～10及び13～18では170～190MPaと優れている。また、熱膨張係数は10.2～12.0ppm/°Cと大きく（プリント配線板等の熱膨張係数に近い）、特

に、実験例4～5では12.1～12.4ppm/°Cと優れている。

【0042】尚、実験例11及び12は、抗折強度及び熱膨張係数ともに、十分に実用的であるが、(3)の測定方法においては共振が微弱であり測定できない。しかし、RFインピーダンス法により比誘電率の測定は可能である。その値は実験例1～10とほぼ同等であり、これらの材料は使用周波数が1GHz以下と比較的低い周波数での使用が好ましいものと考えられる。これは、実験例11では、Li、Na及びKの含有量が10質量%を超えているために、また、実験例12では、Bの含有量が10質量%を超えているためであると考えられる。

【0043】実施例2（製造方法による特性の変化）酸化ストロンチウム粉末を33.93質量%、マグネシア粉末を7.22質量%、シリカ粉末を53.73質量%、アルミナ粉末を0.85質量%、酸化ホウ素粉末を2.56質量%及び酸化リチウム粉末を1.71質量%を混合し、850°C、900°C及び950°Cで仮焼し、得られた仮焼粉末にバインダ、エタノールを加えた後、造粒し、80MPaで加圧し成形した成形体を、仮焼温度毎に3体得た。その後、150MPaでCIP処理を行い、次いで、大気雰囲気において1000°Cで焼成した。

【0044】その結果、得られた3つの焼結体はいずれも吸水率が0.1%以下であり、十分に緻密化した焼結体を得ることができた。また、X線回折測定により $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶も認められた。しかし、走査型電子顕微鏡で表面を鏡面研磨した焼結体を観察すると、その

組織は不均一であり、部分的にポアが残存していることが分かった。更に、実施例 1 の (3) と同様にして測定し、算出した $Q \times f$ はいずれも 2000 GHz 以下となり、誘電損失が大きいことが分かった。従って、配線基板に好適な低温焼成磁器組成物は第 14 発明のように結晶性粉末を使用すると良いことが分かる。

【0045】実施例 3 (低温焼成磁器組成物を使用した配線基板の作製)

表 1 における仮焼物 C を用いて、表 2 における実験例 1 と同様な配合割合により混合粉末を調製した。この混合粉末にアクリル系バインダ (メタリル酸エチル系、メタクリル酸イソブチル系等)、可塑剤 (ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等) 及び分散剤 (ノニオン系) を加え、トルエン、メチルエチルケトン及びアルコールを溶剤に用いてスラリーを調製した。その後、ドクターブレード法により厚み 0.3 mm のグリーンシート 4 枚を作製した。このグリーンシートの一面に銀又は銅ペーストにより配線パターンを印刷し、他のグリーンシートをその上に積層し未焼成基板 2 枚を得た。その後、銀ペーストを印刷した未焼成基板は、大気雰囲気 900 °C において 2 時間焼成し、銅ペーストを印刷した未焼成基板は、窒素と水蒸気の混合気中 750 °C で樹脂抜きを行い、その後、窒素雰囲気中 900 °C において 2 時間焼成し、各々配線基板を得た。

【0046】実施例 3 により得られた各々の配線基板を

Cu K α 線を用いて X 線回折測定したところ、 $Sr_2MgSi_2O_7$ 結晶を主結晶相とし、この他石英結晶を含有することが分かった。また、走査型電子顕微鏡により、表面を鏡面研磨し観察した結果、配線パターンとの反応はほとんど認められず、また、配線パターンのそり及びうねりもほとんど認められなかった。更に、この配線基板は、誘電特性にも優れ、高熱膨張であり、機械的強度も大きく優れた配線基板であることが分かった。

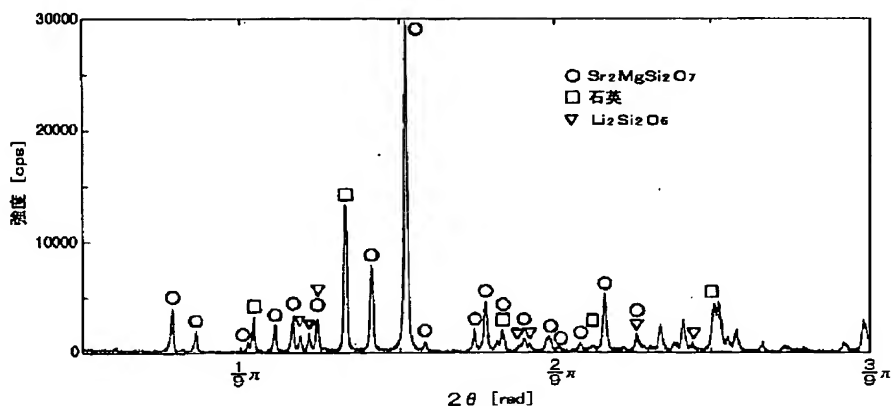
【0047】

【発明の効果】本第 1 発明によると、1000 °C 以下の低温で十分に緻密化でき、配線基板材料又は誘電体として利用できる低温焼成磁器組成物を得ることができる。第 2 発明～第 11 発明によると、熱膨張係数が大きく、高周波領域における誘電特性に優れ、配線基板に好適に利用できる低温焼成磁器組成物を得ることができる。また、第 12 発明及び第 13 発明によると、上記のような低温焼成磁器組成物を安定して得ることができる。更に、第 15 発明によると、高熱膨張材料との面実装に好適であり、配線材料の拡散が極めて少なく、配線パターンのそり及びうねりのほとんどない配線基板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実験例 8 の X 線回折チャート (横軸 2θ の単位は [deg] を [rad] に変換した) である。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 01 L 23/08		C 04 B 35/16	Z
23/15		35/18	A
H 05 K 1/03	6 1 0		Z
3/46		H 01 L 23/14	C

(72) 発明者 鈴木 真司
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内
(72) 発明者 飯尾 聡
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA09 AA14 AA22 AA25
AA28 AA29 AA31 AA35 AA36
AA37 BA12 BA20 BA21 CA01
GA08 GA11 GA20 GA27
5E346 AA12 AA15 AA25 AA38 BB01
CC18 CC32 CC39 DD02 DD34
EE24 EE27 GG02 GG09 HH11
5G303 AA05 AB06 AB08 AB12 AB15
AB16 AB17 BA12 CA01 CA03
CB01 CB02 CB08 CB09 CB10
CB11 CB17 CB18 CB23 CB30
CB32 DA05